

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012861764 **Image available**
WPI Acc No: 2000-033597/ 200003
XRAM Acc No: C00-008513
XRPX Acc No: N00-026331

**Ion-exchanging film - comprises ion-exchange resin prepared by
copolymerising vinyl monomers**

Patent Assignee: NISSAN MOTOR CO LTD (NSMO)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11302410	A	19991102	JP 98115599	A	19980424	200003 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98115599 A 19980424

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11302410	A			11 C08J-005/22	

Abstract (Basic): JP 11302410 A

An ion-exchanging film(IEF) comprises an ion-exchanging resin, which is prepared by copolymerising three kinds of vinyl monomers of formula (1-1), chemically bonded with three kinds of low-molecular wt. type. R1 = film matrix type; R2 = ion-exchanging type; R3 = orienting type; X = 1-50; Y = 0.1-20; Z = 0.02-10; n = 10-1000.

- The IEF is used for a solid polymer type fuel battery, an electrochemical sensor and a flat panel.

ADVANTAGE - The IEF has a stable larger ion-conductivity than the conventional perfluoro(alkyl)sulphonic acid film has and is low-cost.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302410

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
C 0 8 J 5/22	C E R	C 0 8 J 5/22	C E R
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	B
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
// C 0 8 F 212/32		C 0 8 F 212/32	
220/44		220/44	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-115599	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成10年(1998)4月24日	(72) 発明者	有 村 智 朗 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小 塩 豊

(54) 【発明の名称】 イオン交換膜およびその製造方法

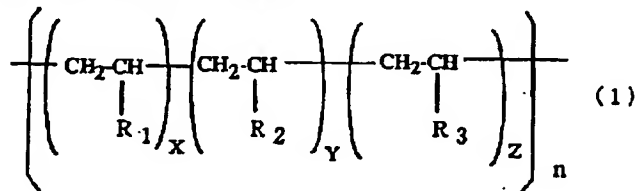
(57) 【要約】

【課題】 従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す低コストのイオン交換膜を提供する。

【解決手段】 構造式(1)に示す、 R_1 = 膜マトリックス系、 R_2 = イオン交換系、 R_3 = 配向系、の3種の

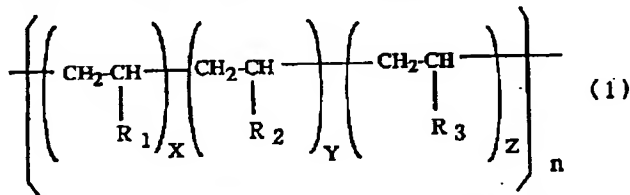
低分子系が化学結合したビニルモノマーが共重合し、 $X = 1 \sim 50$ でかつ $Y = 0$ 、 $1 \sim 20$ でかつ $Z = 0$ 、 $0.2 \sim 1.0$ であり、重合度 $n = 10 \sim 1000$ であるイオン交換樹脂から成るイオン交換膜。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式(1)に示す、 R_1 = 膜マトリックス系、 R_2 = イオン交換系、 R_3 = 配向系、の3種の低分子系が化学結合したビニルモノマーが共重合し、X



【請求項2】 3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数1~20個から成る疎水性を示す官能基、 R_2 = イオン交換基を有する官能基、 R_3 = 平面分子構造を有する官能基、をそれぞれ保持する3種のビニルモノマーから成るイオン交換高分子を原料とすることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換膜。

【請求項3】 3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数が1個以上またはヘテロ原子が化学結合した原子団がビニル基に結合したモノマーで当該モノマーのみからなる高分子化合物を原料のみの場合においても成膜を可能ならしめるビニルモノマー、 R_2 = 正または負のイオンとイオン結合することが可能な原子団がビニル基に結合したモノマー、 R_3 = 芳香環が炭素=炭素二重結合を介して平面分子構造を取った原子団がビニル基に結合したモノマー、の3種のモノマーが共重合したイオン交換高分子を原料とすることを特徴とする請求項1または2に記載のイオン交換膜。

【請求項4】 3種の低分子系の内、 R_1 = アクリロニトリル、 R_2 = アクリルアミドスルホン酸、 R_3 = ビニルナフタレン、から成る共重合体を原料とすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のイオン交換膜。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件は、膜マトリックスモノマーおよび配向性ビニルモノマーから成る疎水性ビニルモノマーの総モル数に対して0.01モル%から30モル%までの疎水性重合開始剤を含む疎水性モノマー部と0.01g/mlから10g/mlまでの親水性モノマーの水溶液部とを20℃から140℃までの温度範囲で10秒から16時間までの時間範囲で混合攪拌することを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、キャスト溶液は、イオン交換樹脂を非プロトン性溶媒と水の混合溶液で非プロトン性溶媒の含有率が30%から100%までの範囲から成る溶媒に対し溶解させることにより、イオン交換樹脂濃度を1重量%から60重量%までの範囲で調製することを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、3種の低分子系から成る

= 1~50でかつY=0.1~20でかつZ=0.02~10であり、重合度n=10~1000であるイオン交換樹脂から成ることを特徴とするイオン交換膜。

【化1】

イオン交換高分子のキャスト膜をキャスト基材上から剥離する際の剥離溶媒として、誘電率が1.2から3.5までの範囲に該当する溶媒を0.01W/cm²から100W/cm²までの超音波を使用し、キャスト基材上の膜面から照射部分に接するかあるいは1mまでの範囲で照射距離を設けることにより剥離を促進させることを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

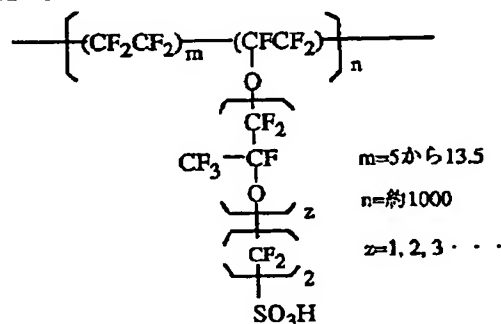
【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーやフラットパネル用のイオン伝導膜などに利用されるイオン交換膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池や電気化学センサーなどに用いられる高分子固体イオン伝導体としては、パーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜(商品名; Nafion)が用いられて来た。このパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロスルホンエチルエーテルとの共重合体(XR樹脂)を加水分解したものであって、その化学構造は、下記の構造式に示すように、電気陰性度の非常に大きいパーフルオロアルキル主鎖から延びる側鎖の先端にイオン交換基であるスルホン酸基(-SO₃-)が結合しているものとなっている(例えば、「新素材ハンドブック」昭和63年1月30日発行 新素材ハンドブック編集委員会編 第614頁~第618頁)。

【0003】

【化2】



【0004】このパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜は、フッ素原子がもつ疎水性とスルホン酸基がもつ親水性の両作用により、マクロ的には、図4のイオンクラスター網目構造モデルに示すように、疎水相の中に球状の親水相が存在し、親水相同士は連結管によりつながっているクラスター構造をとっている。そして、この親水相中のスルホン酸基上を水素イオンが伝導することにより、当該膜は高分子としては比較的大きいイオン伝導性を発現することが可能である。したがって、この性質により、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーあるいはフラットパネル用のイオン伝導膜などとして用いられ来た。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜は、未だ電気抵抗が大きいために、目的とするシステム中に組み込んだ場合の電気エネルギー損失が大きいことが問題であった。

【0006】他方、パーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜中に含まれるスルホン酸基数の密度をより増大させるために、スルホン酸基を有する別種類のイオン交換樹脂を混合するという解決方法が提案されて来た。

【0007】ところが、膜中に混合された別の種類のイオン交換樹脂のスルホン酸基等のイオン交換基は不規則な方向を向いているばかりか、イオン交換基間の距離が大きいために、イオン伝導の速度が小さいという難点があった。

【0008】さらに、前出の解決方法では、例えば、固体高分子型燃料電池等のシステム中で正負電極間におけ

るイオン伝導膜として用いられた場合、発生する電場の作用により混合されたイオン交換樹脂が一方の電極側に泳動してしまい、電池により発電を行っている途中で膜のイオン伝導性が低下することが問題となっていたことから、このような問題点を解決することが課題としてあった。

【0009】

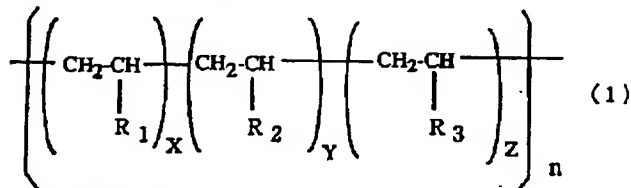
【発明の目的】本発明は、このような従来の課題を解決するためになされたものであって、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜中に他のイオン交換樹脂を混合するのではなく、膜を形成する高分子体の分子設計を行うことによってイオン交換基相互の距離が小さく且つイオン交換基自身が配向したマクロ構造を有する新たなイオン伝導性高分子を得ることにより、パーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す配向型イオン交換膜を提供できるようにすることを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるイオン交換膜は、請求項1に記載しているように、構造式(1)に示す、 R_1 = 膜マトリックス系、 R_2 = イオン交換系、 R_3 = 配向系、の3種の低分子系が化学結合したビニルモノマーが共重合し、 $X=1\sim 50$ でかつ $Y=0$ 、 $1\sim 20$ でかつ $Z=0$ 、 $0.2\sim 1.0$ であり、重合度 $n=10\sim 1000$ であるイオン交換樹脂から成るものとしたことを特徴としている。

【0011】

【化3】



そして、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項2に記載しているように、3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数 $1\sim 20$ 個から成る疎水性を示す官能基、 R_2 = イオン交換基を有する官能基、 R_3 = 平面分子構造を有する官能基、をそれぞれ保持する3種のビニルモノマーから成るイオン交換高分子を原料とするものとなすことができる。

【0012】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項3に記載しているように、3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数が1個以上またはヘテロ原子が化学結合した原子団がビニル基に結合したモノマーで当該モノマーのみからなる高分子化合物を原料のみの場合においても成膜を可能ならしめるビニルモノマー、 R_2 = 正または負のイオンとイオン結合することが可能な原子団がビニル基に結合したモノマー、 R_3 = 芳香環が炭素-炭素二重結合を介して平面分子構造を取っ

た原子団がビニル基に結合したモノマー、の3種のモノマーが共重合したイオン交換高分子を原料とするものとなすことができる。

【0013】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の実施態様においては、請求項4に記載しているように、3種の低分子系の内、 R_1 = アクリロニトリル、 R_2 = アクリルアミドスルホン酸、 R_3 = ビニルナフタレン、から成る共重合体を原料とするものとなすことができる。

【0014】本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項5に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、重合反応条件は、膜マトリックスモノマーおよび配向性ビニルモノマーから成る疎水性ビニルモノマーの総モル数に対して0.01モル%から30モル%までの疎水性重合開始剤を含む疎水性モノマー部と0.01g/mlから10g/mlまでの親水性モノマーの水溶液部とを2

0℃から140℃までの温度範囲で10秒から16時間までの時間範囲で混合攪拌するようにしたことを特徴としている。

【0015】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項6に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、キャスト（流延成膜）溶液は、イオン交換樹脂を非プロトン性溶媒と水の混合溶液で非プロトン性溶媒の含有率が30%から100%までの範囲から成る溶媒に対し溶解させることにより、イオン交換樹脂濃度を1重量%から60重量%までの範囲で調製するようにしたことを特徴としている。

【0016】同じく、本発明に係わるイオン交換膜の製造方法は、請求項7に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、3種の低分子系から成るイオン交換高分子のキャスト膜をキャスト基材上から剥離する際の剥離溶媒として、誘電率が1.2から3.5までの範囲に該当する溶媒を0.01W/cm²から100W/cm²までの超音波を使用し、キャスト基材上の膜面から照射部分に接するかあるいは1mまでの範囲で照射距離を設けることにより剥離を促進させるようにしたことを特徴としている。

【0017】

【発明の作用】本発明に係わるイオン交換膜およびその製造方法は、上述した課題を解決するための手段としたものであるが、以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】本発明によるイオン交換膜は、膜構成ビニ

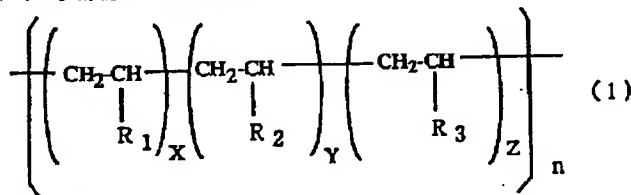
ルモノマーと、イオン交換系ビニルモノマーと、配向系ビニルモノマーの3種のビニルモノマーが共重合したイオン交換樹脂を原料としたイオン交換膜の基材上への流延成膜（キャスト）法により製造することができ、このように、本発明によるイオン交換膜は、膜形成モノマー、イオン交換モノマー、配向性モノマーの3種が共重合したイオン交換膜であるので、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜に見られた膜抵抗による電気エネルギー損失が大きいという課題が解消されることとなる。

【0019】このような作用・効果が発揮されるメカニズムとしては、次のようなものが考えられる。すなわち、図1には本発明によるイオン交換膜のマクロ構造を示しているが、膜マトリックス相の中に配向性基の配列が幾重にも存在しており（ここでは、そのうち2列を示した）、配向性基間は疎水結合で会合している。一方、イオン交換基は親水結合によりイオン交換基同士が比較的近い距離に存在し、さらに配向性基からの相互作用によりイオン交換基も配列している。このため、イオン伝導がより大きい速度で起こる。従って、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜よりも大きいイオン伝導性を示すものとなる。

【0020】（1）イオン交換膜の構造について
本発明によるイオン交換膜は、構造式（1）に示す化学構造を有するものである。

【0021】

【化4】



【0022】そして、このような構造を有するイオン交換樹脂において、R₁は、疎水性を示す官能基であり、R₁から成るビニルモノマーはそれ自身単独で重合された樹脂を溶剤に溶解させた後に基材上にキャストして剥離を行うことにより膜を得ることが可能と成る性質を有している。

【0023】この場合、R₁の炭素数は1~20個であるものとするのが望ましく、さらに好適には1~10個であるものとするのが望ましい。ここで、R₁の炭素数が20より大きい炭素数になると、イオン交換基であるスルホン酸基の密度が低下するため、膜のイオン伝導度が従来膜と比較して小さくなってしまふ（表1参照）。また、炭素が存在しないヘテロ元素と水素あるいは酸素から成る原子団の場合は膜生成能が低下してしまふ。

【0024】このようなビニルモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、

メタクリルアミド、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の脂肪族疎水性ビニルモノマー、あるいは、スチレン、メチルスチレン異性体、ジメチルスチレン異性体等の芳香族疎水性ビニルモノマー、あるいは、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の含ハロゲン疎水性ビニルモノマーを選択することができるが、これらの化合物に特に限定されるものではない。

【0025】次に、上記構造式（1）においてR₂に含まれるイオン交換基は、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、第四級アンモニウム基を選択することができ、これらの対イオンは、水素イオン、水酸イオン、アルカリまたはアルカリ土類等の金属イオンでもよい。そして、具体的なビニルモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のス

の含有率が低下してしまい、結果的に膜のイオン伝導性が低下する。また、30モル%より大きい場合は生成する高分子鎖が3次元網目構造を取るのて溶媒への溶解性が低下してしまうばかりか、ランダム共重合が起こってしまい、マトリックス部、イオン交換部、配向部の1つずつのサイエスが小さくなってしまふのでイオン輸送速度が低下する。従って、イオン伝導度が小さくなってしまふ(図2参照)。

【0032】親水性モノマーの水溶液部におけるモノマー濃度は0.01g/mlから10g/mlまでであり、好適には0.5g/mlから7g/mlまでである。このとき、0.01g/mlより小さい場合は共重合体中に於ける親水モノマーの構成比が低下して良好なイオン伝導性が得られない。また、10g/mlより大きい場合は反応時の攪拌状態が不均一になってしまい目的とする構成比が得られないのでイオン伝導度も低下してしまう(図3参照)。

【0033】反応温度は20℃から140℃までの温度範囲であり、好適には40℃から120℃までの温度範囲である。このとき、20℃よりも低い場合は重合開始剤からラジカルが発生しないので重合反応が進行しない。また、140℃よりも高い場合は重合速度が大きくなり過ぎるために親水相と疎水相が不均一分散してしまいイオン伝導性が劣ってしまう。

【0034】反応時間は10秒から16時間までの範囲であり、好適には5分から4時間までの範囲である。このとき、10秒より短い場合は重合が不十分のためにキヤスト膜が脆くなる。また、16時間よりも長い場合は重合が進行し過ぎて高分子量化し過ぎるために得られた高分子の溶媒への溶解性が低下する。

【0035】混合攪拌方法としては、磁気により磁性を帯びた攪拌子を回転させる方法や、攪拌羽根付きの攪拌棒を用いて行うことができるが、特にこれらの攪拌方法に限定されるものではない。

【0036】重合方法としては、懸濁重合や界面活性剤を用いた乳化重合、アニオン重合、カチオン重合、塊状重合などを選択することができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

【0037】キヤスト溶媒は、イオン交換樹脂を非プロトン性溶媒と水の混合溶液または非プロトン性溶媒単独で用いることができる。そして、この場合の非プロトン性溶媒の含有率は30%から100%までである。このとき、30%より小さい場合は溶解操作時に高分子の不溶部が生じてしまう。この場合の非プロトン性溶媒の具体的な例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルアルコール、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリクロロベンゼン、スルホラン、クロロホルムなどをを用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

ルホン酸基を有する親水性ビニルモノマーを選択することができ、これらの化合物に特に限定されるものでない。このうち、アクリルアミド、スルホン酸基同士の親水結合に加えて、アミド部分の水素結合による相互作用が機能しており、非常に強い会合状態を呈している。

【0026】さらに、上記構造式(1)においてR₃を有するビニルモノマーとしては、平面構造(メソゲン)を有し、親水相と疎水相が同時に存在する場合に疎水相内に自己配向相を形成することが可能となる芳香族ビニルモノマーを選択することができる。具体的には、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール等を選択することができるが、これらの化合物に特に限定されるものではない。

【0027】これらのR₁、R₂、R₃の3種のビニルモノマーの構成比において、X=1~50であり、好適には3~20である。そして、Xが50よりも大きい場合は膜中のスルホン酸基の密度が低下するのでイオン伝導性が従来のビニルモノマー(アクリル)スルホン酸膜より低下してしまう。また、逆に1よりも小さい場合は膜が粘性を著しく増大させるので基材から剥離することができない。

【0028】また、上記構成比において、Y=0.1~20であり、好適には0.3~10である。そして、Yが20よりも大きい場合は疎水基数に対する親水基数の比率が大きくなることにより膜の力学的強度が弱くなってしまう。また、逆に0.1よりも小さい場合は水素イオンが伝導するために必要なスルホン酸基の密度が小さくなることによりイオン伝導性が小さくなってしまふ。

【0029】さらにまた、上記構成比において、Z=0.02~10であり、好適には0.05~5である。そして、Zが10よりも大きい場合はキヤスト膜にする場合に亀裂が生じてしまふので膜を形成し得ない。また、逆に0.02よりも小さい場合はスルホン酸基に配向性を与えることができないので、イオン伝導性が低下してしまう。

【0030】さらにまた、上記構造式(1)において、重合度n=10~1000であり、好適に15~500である。そして、nが1000よりも大きい場合はキヤスト溶媒に溶解しなくなり、15よりも小さい場合は室温で固体にならないので膜を形成しない。

【0031】(2)イオン交換膜の製造方法について
重合反応条件における疎水性モノマー部には、膜マトリックスモノマーおよび配向性ビニルモノマーから成る疎水性ビニルモノマーの総モル数に対して0.01モル%から30モル%まで(好ましくは、0.5モル%から10モル%まで)の疎水性重合開始剤を用いることができる。このとき、総モル数に対して0.01モル%より小さい場合はアクリルモノマーの単独重合に消費されてしまふので生成する高分子中にイオン交換モノマー

キヤスト基板上の膜面から照射部分に接するいは1mまで(好適には、2cmから30cmまで)の範囲で照射距離を設ける。このとき、1mを超えてしまうとキヤビテーション効果による剥離が促進されず、膜の剥離が困難となる。

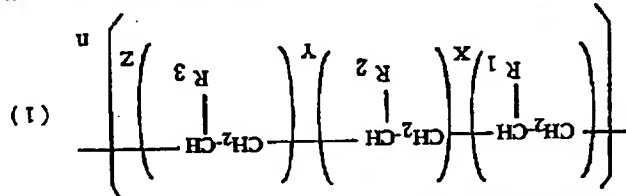
【0042】

【発明の効果】本発明によるイオン交換膜では、請求項1に記載しているように、構造式(1)に示す、 R_1 = 膜ワトリックス系、 R_2 = イオン交換系、 R_3 = 配向

系、の3種の低分子系が化学結合したビニルモノマーが共重合し、 $X = 1 \sim 50$ でかつ $Y = 0$ 、 $1 \sim 20$ でかつ $Z = 0$ 、 $0.2 \sim 10$ であり、重合度 $n = 10 \sim 1000$ であるイオン交換樹脂から成るものとしたから、従来課題とされていたパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜の電気抵抗損失が大きいという問題を解消することができ、固体高分子型燃料電池や電気化学式センサーやラットパネルのイオン伝導素子などの数多くの技術分野での電気抵抗損失を大幅に低減することが可能であると共、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜のように高価なフッ素系のモノマーを用いず安価な炭化水素系のモノマーを使用しているのでイオン交換膜のコストを大幅に低減することが可能であるなどの著しく優れた効果がもたらされる。

【0043】

【化5】



を取った原子団がビニル基に結合したモノマー、の3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数1~20個から成る疎水性を示す官能基、 R_2 = イオン交換基を有する官能基、 R_3 = 平面分子構造を有する官能基、それぞれ保持する3種のビニルモノマーから成るイオン交換高分子を原料とするようにして、スルホン酸基の密度を高いものにし、そしてまた、膜生成能を良好なものとして、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜に比べてイオン伝導度をかなり向上させたイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果をもたらされる。

【0044】そして、請求項2に記載しているように、3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数1~20個から成る疎水性を示す官能基、 R_2 = イオン交換基を有する官能基、 R_3 = 平面分子構造を有する官能基、それぞれ保持する3種のビニルモノマーから成るイオン交換高分子を原料とするようにして、スルホン酸基の密度を高いものにし、そしてまた、膜生成能を良好なものとして、従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜に比べてイオン伝導度をかなり向上させたイオン交換膜を提供することが可能であるという著しく優れた効果をもたらされる。

【0045】さらにまた、請求項3に記載しているように、3種の低分子系の内、 R_1 = 炭素数が1個以上またはヘテロ原子が化学結合した原子団がビニル基に結合したモノマーで当該モノマーのみからなる高分子化合物を原料のみの場合においても成膜を可能ならしめるビニルモノマー、 R_2 = 正または負のイオンとイオン結合することが可能な原子団がビニル基に結合したモノマー、 R_3 = 芳香環が炭素=炭素二重結合を介して平面分子構造

【0038】イオン交換樹脂濃度は1重量%から60重量%までの範囲で調整することが求められ、好適には3重量%から40重量%までである。このとき、1重量%より低い場合は溶媒を蒸発させる時間が長くなるために親水相と疎水相がマクロ的に相分離を起こしてしまう。逆に、60重量%より高い場合はキヤスト膜中に気泡が混入してしまう。

【0039】構造式(1)に示す3種の低分子系から成るイオン交換高分子のキヤスト膜をキヤスト基板上から剥離する際の剥離溶媒としては、誘電率が1.2から3.5まで、好適には2.3~2.2までの範囲に該当する溶媒を用いる。このとき、1.2より小さい場合は溶媒の疎水性が大き過ぎるので膜中の親水領域からの反発力により膜を基材から剥離させることができない。逆に、2.2より大きい場合は膜中の親水性部分の粘度を増大させるので、剥離が不可能となる。

【0040】照射される超音波のエネルギーは0.01W/cm²から100W/cm²までであり、好ましくは0.05W/cm²から60W/cm²までである。このとき、0.01W/cm²より小さい場合は膜の表面に付着する気泡の妨害により超音波を膜に伝えることが困難となる。逆に、100W/cm²より大きい場合は膜中に溶媒を浸透させてしまい、イオン伝導性を低下させる。

【0041】超音波エネルギーを照射する際には、

に対して0.01モル%から30モル%までの疎水性重合開始剤を含む疎水性モノマー部と0.01g/mlから10g/mlまでの親水性モノマーの水溶液部とを20℃から140℃までの温度範囲で10秒から16時間までの時間範囲で混合攪拌するようになすことにより、イオン交換モノマーの含有率を低下させることなく、また、共重合体中における親水モノマーの構成比を低下させることなく、重合を適度に進行させて、イオン伝導度の高いイオン交換膜を低コストで製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0048】また、請求項6に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、キャスト溶液は、イオン交換樹脂を非プロトン性溶媒と水の混合溶液で非プロトン性溶媒の含有率が30%から100%までの範囲から成る溶媒に対し溶解させることにより、イオン交換樹脂濃度を1重量%から60重量%までの範囲で調製するようになすことにより、溶解操作時に高分子の不溶部を生じることなく、親水相と疎水相とをマクロ的に相分離することなく、イオン伝導度の高いイオン交換膜を低コストで製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0049】さらにまた、請求項7に記載しているように、請求項1ないし4のいずれかに記載のイオン交換膜を製造するに際し、3種の低分子系から成るイオン交換高分子のキャスト膜をキャスト基材上から剥離する際の剥離溶媒として、誘電率が1.2から3.5までの範囲に該当する溶媒を0.01W/cm²から100W/cm²までの超音波を使用し、キャスト基材上の膜面から照射部分に接するかあるいは1mまでの範囲で照射距離を設けることにより剥離を促進させるようになすことにより、膜の基材からの剥離性を良好なものとし、膜中に溶媒を浸透させることなく、イオン伝導度の高いイオン交換膜を低コストで製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0050】

【実施例】以下、本発明に係わるイオン交換膜およびその製造方法の実施例を比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

【0051】（実施例1）重合装置としては、3つ口200mlセパラブルフラスコに、オーバーヘッドスターラー、攪拌羽根付き攪拌棒、冷却器、窒素導入管を装着して、反応容器とした。そして、反応容器中に、アクリロニトリル3.85g (7.25×10^{-2} mol)、2-ビニルナフタレン0.447g (2.90×10^{-3} mol)、アゾビスイソブチロニトリル0.476g (2.9×10^{-3} mol)を溶解しておくことにより疎水溶液部とした。

【0052】これとは別に、予め、2-アクリルアミド

-2-メチルプロパンスルホン酸3.0g (1.45×10^{-2} mol)、水1.5ml、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.0662g (2.90×10^{-4} mol)を溶解しておくことにより親水溶液部とした。

【0053】次いで、疎水溶液部を攪拌しながら親水溶液部を滴下漏斗より徐々に滴下し、反応温度を室温から100℃まで上昇させて2時間攪拌したところ、粘稠で褐色な樹脂が得られた。

【0054】次に、ここで得られた樹脂を純水200ml中に沈殿させ、100ml用遠沈管2本を用いて1500回/分の回転速度で20分間遠心分離した。そして、デカンテーションにより上清と沈殿を分けた後、沈殿に対して純水で遠心操作を繰り返すことにより十分洗浄した。

【0055】そして、沈殿を乾燥した後ジメチルホルムアミド75%、水25%から成る混合溶媒300ml中130℃で加熱攪拌することにより沈殿を溶解させた。

【0056】この溶液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去することにより溶液を100mlまで濃縮した後、ガラスフィルターG2で不溶部を除去した。

【0057】この黄色い透明な溶液をガラスシャーレー上に流延した後、ホットプレート上70℃に加熱しながら溶媒を徐々に揮発させることによりキャスト膜を得た。

【0058】キャスト膜は圧力0.1mmHg、温度100℃にて減圧乾燥し、重量変化が0.1%以下になるまで乾燥した。

【0059】ジエチルエーテル（誘電率4.2）中、超音波を0.1W/cm²にて10分間照射することによりガラスシャーレー上よりキャスト膜を剥離した。

【0060】イオン交換膜の分子構造については赤外スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、元素分析、ゲルパーミュエーションクロマトグラフによる確認を行った。

【0061】得られた膜は風乾燥後、0.03mol/l塩酸中に1週間浸漬することによりイオン交換基を完全に水素イオン化した。

【0062】膜のイオン伝導性は次の方法により測定した。

【0063】a. 電気伝導度測定用セルの作製

a. 1 白金電極の作製
セルとしては、その中央部に貫通した液だめ（縦0.5cm×横1.0cm×深さ1.0cm）を有するテフロン板（縦3.5cm×横4.5cm×高さ1.0cm）2枚を用いた。電極として、白金箔（厚み0.030mm）を0.5cm×2.0cmにカットし、両面テープでテフロン板液だめの0.5cmの辺と白金箔の0.5cmの辺が正確に一致するように貼り付けた。電極の液だめ側の端から0.7cmの位置に保護テープを貼り、電極面積が0.35cm²となるようにした。

【0064】a. 2 白金黒のめっき

白金電極の表面積を大きくするために、次の手順により白金電極表面に白金黒をめっきした。すなわち、1/40Nの塩酸30mlに酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.008g、塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)1gを溶解させたものをめっき液とした。このめっき液中に上記a. 1で作製した白金電極付テフロン板を1個ずつ浸し、浴電圧3.0V、電流14mA、電流密度40mA/cm²となるように、直流電圧電流発生装置(アドバンテスト製R1644)をセットした。そして、2電極を交互に少しずつめっきするために、約1分ごとに装置側の+−の設定スイッチを入れ換えることにより電極の+−を交換する操作を50分間続けた。その後、2電極を蒸留水で洗浄し、10%希硫酸中白金黒極板を−に、また、別の新しい白金極板を+にして10分間3Vの電圧をかけることによりめっき液や吸着した塩素を除去した。最後に蒸留水で電極をよく洗浄し、蒸留水中に保存した。

【0065】b. 交流法(コール・コールプロット)による電気伝導度の測定

膜は、前記a. で作製したセルの液だめと白金黒電極を

$$\text{イオン伝導度}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$= \text{電極間距離} / [\text{膜断面積} \times \text{膜抵抗}]$$

$$= 0.5(\text{cm}) / [\text{膜幅}1.0(\text{cm}) \times \text{膜厚}(\text{cm}) \times \text{膜抵抗}(\Omega)]$$

... (2)

表1に従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜(Nafion)と本発明実施例1によるイオン交換膜のイオン伝導度を示した。

【0068】表1の実施例1の欄に示すように、本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度は従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜のそれに比べて約2倍大きい結果となっており、イオン伝導性の著しい改善が可能となったことが確かめられた。

【0069】(実施例2)実施例1におけるアクリロニトリルの代わりに炭素数が12個からなる長鎖アルキルビニルモノマーを用いた。

【0070】その結果、同じく表1の実施例2の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜のそれに比べて2倍の値を示しており、本発明により、イオン伝導性を増大させた膜の調製が可能であることが確かめられた。

【0071】(実施例3)実施例1におけるアクリロニトリルの代わりに炭素数が20個からなる長鎖アルキル

覆う大きさ(15mm×12mm)にカットし2枚のテフロン板の間に挟んだ後、膜の両側の液だめに0.03N塩酸を約0.3ml入れ塩酸が膜の両側から膜全体を覆うようにした。セルをスタンドに固定し、白金黒電極をソーラトロン・インピーダンス/ゲイン・フェースアナライザーSI1260に接続し、交流電流を高周波側から低周波側へ電流の周波数を小さくしながらナフィオン(Nafion)膜に流した。この時の抵抗値を実数軸および虚数軸に対してプロットした(コール・コールプロット)。一般的にグラフはこの場合、高周波側で半円を描いた後低周波側では右上がりの直線の形となる。この半円の直径がサンプルの抵抗を表わしている。本測定においては、この半円の半径を見積り、その値から再生ナフィオン(Nafion)膜-H型の電気伝導度を計算した。

【0066】この測定によって膜抵抗が得られる。膜中で電流が流れる距離はセルの構造上0.5cmである。従って、膜の電気伝導度は次の式(2)により求められる。

【0067】

ビニルモノマーを用いた。

【0072】その結果、同じく表1の実施例3の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜のそれに比べて2倍の値を示し、本発明による膜のイオン伝導性は従来膜のイオン伝導性に比べて、顕著に改良されたことが確かめられた。

【0073】(比較例1)実施例1におけるアクリロニトリルの代わりに炭素数が21個からなる長鎖アルキルビニルモノマーを用いた。

【0074】その結果、同じく表1の比較例1の欄に示すように、イオン伝導度は従来のパーフルオロ(アルキル)スルホン酸膜の60%に留まった。このことは、膜マトリックスモノマーの分子量が大きくなり過ぎたために、スルホン酸基の密度が低下してしまい、これによりイオン伝導性も低下したことを示している。

【0075】

【表1】

従来例と本発明実施例および比較例によるイオン交換膜のイオン伝導度																			
種類	構造式	イオン伝導度 (S/cm)																	
従来例	$\left[\text{CF}_2\text{CF}_2 \right]_m - \left[\text{CF}(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}) \right]_n$ <p> $m=5$ から 13.5 $n \approx 1000$ $z=1, 2, 3, \dots$ </p>	0.10																	
実施例および比較例	<p>7) $\left[\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}_1}{\text{CH}} \right)_X \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}} \right)_Y \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}} \right)_Z \right]_n$</p> <p>$X=5, Y=1, Z=0, 2, n=15 \sim 50$</p>																		
	<table border="1"> <tr> <td>実施例 1</td> <td>$\text{R}_1=\text{CN}$</td> <td>炭素数=1</td> <td>0.21</td> </tr> <tr> <td>実施例 2</td> <td>$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$</td> <td>炭素数=12</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>実施例 3</td> <td>$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$</td> <td>炭素数=20</td> <td>0.20</td> </tr> <tr> <td>比較例 1</td> <td>$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$</td> <td>炭素数=21</td> <td>0.06</td> </tr> </table>	実施例 1	$\text{R}_1=\text{CN}$	炭素数=1	0.21	実施例 2	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	炭素数=12	0.25	実施例 3	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	炭素数=20	0.20	比較例 1	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$	炭素数=21	0.06		
	実施例 1	$\text{R}_1=\text{CN}$	炭素数=1	0.21															
	実施例 2	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	炭素数=12	0.25															
	実施例 3	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	炭素数=20	0.20															
比較例 1	$\text{R}_1=\text{OCO}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$	炭素数=21	0.06																
ア) 実施例 1～3 および 比較例 1 はキャスト法により成膜。																			

【0076】(実施例4～7, 比較例2, 3) 実施例1において親水性モノマーであるアクリルアミドスルホン酸の重合反応時の仕込み濃度を2.0g/mlと一定にした場合に、下記の式(3)によって求められる疎水性重合開始剤添加率(モル%)を図2に示すように0.009(比較例2)、0.01(実施例4)、0.5(実施例5)、10(実施例6)、30(実施例7)、31(比較例3)の各モル%と変化させた時に得られたイオン交換樹脂をジメチルホルムアミドに溶解させ、キャスト法により成膜したイオン交換膜のイオン伝導度をそれぞれ求めた。その結果を図2に示す。

$$\begin{aligned} & \text{疎水性重合開始剤添加率(モル\%)} \\ &= \left[\frac{(\text{アゾビスイソブチロニトリルのモル数})}{(\text{アクリロニトリルのモル数} + \text{ビニルナフタレンのモル数})} \right] \times 100 \end{aligned} \quad \dots (3)$$

【0079】(実施例8～12, 比較例4, 5) 実施例1において、疎水溶液部の内容を一定にしており親水性モノマーであるアクリルアミドスルホン酸の水に対する濃度(g/ml)を図3に示すように0.009(比較例4)、0.01(実施例8)、0.5(実施例9)、2(実施例10)、7(実施例11)、10(実施例12)、10.5(比較例5)の各g/mlと変化させた時に得られたイオン交換樹脂をジメチルホルムアミドに溶解させ、キャスト法により成膜したイオン交換膜のイオン伝導度をそれぞれ求めた。その結果を図3に示す。

【0080】図3に示すように、実施例8～12の膜のイオン伝導度は、いずれの場合も従来膜の値よりも大きくなっていたが、親水性モノマー濃度が0.009g/mlと10.5g/mlの場合ではイオン伝導度が従来値の50%以下に留まった。これらのことにより、親水性モノマーの水に対する濃度は0.01g/mlから10g/mlまでが適切な範囲であることが判明した。

【0081】このように、本発明によるイオン交換膜の製造方法により得られたイオン交換基配向型のイオン交

換膜は、従来課題とされていたパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜の電気抵抗損失が大きいという課題を解決したとすることができる。これにより、固体高分子型燃料電池や電気化学式センサーあるいはフラットパネルのイオン伝導素子など数多くの技術分野での電気エネルギー損失を低減する効果が大きいとすることができる。

【0082】そのうえ、従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜はふっ素系のモノマーを原料としているため、単位面積当たりの価格が高騰してしまうが、本発明によるイオン交換膜は炭化水素系のモノマーを用いているので従来膜よりも非常に安価に提供できるという

効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

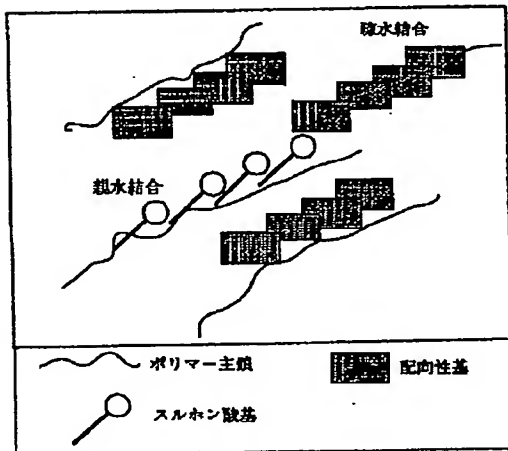
【図1】本発明によるイオン交換膜のマクロ構造における配向性基によるスルホン酸基の配向性誘発の状況を示す説明図である。

【図2】イオン伝導度に関する重合反応時における疎水性重合開始剤濃度依存性を調べた結果を例示するグラフである。

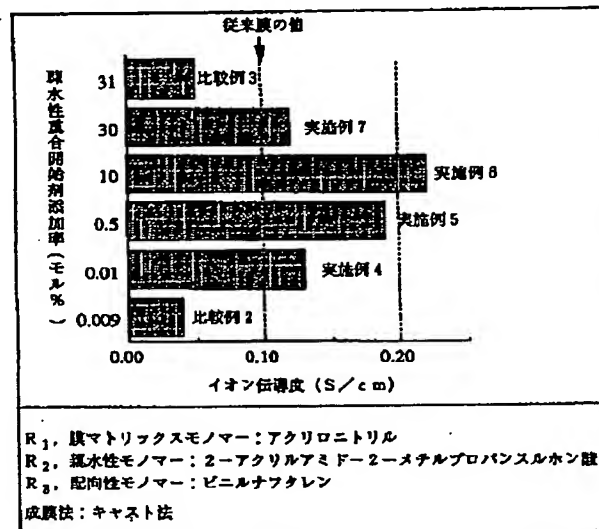
【図3】イオン伝導度に関する重合時の親水性モノマー濃度依存性を調べた結果を例示するグラフである。

【図4】従来のパーフルオロ（アルキル）スルホン酸膜中のマクロ（クラスター）構造を示す説明図である。

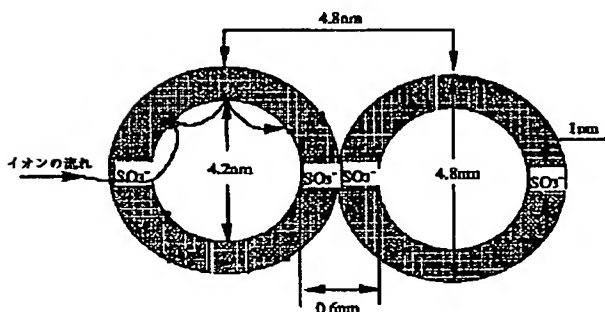
【図1】



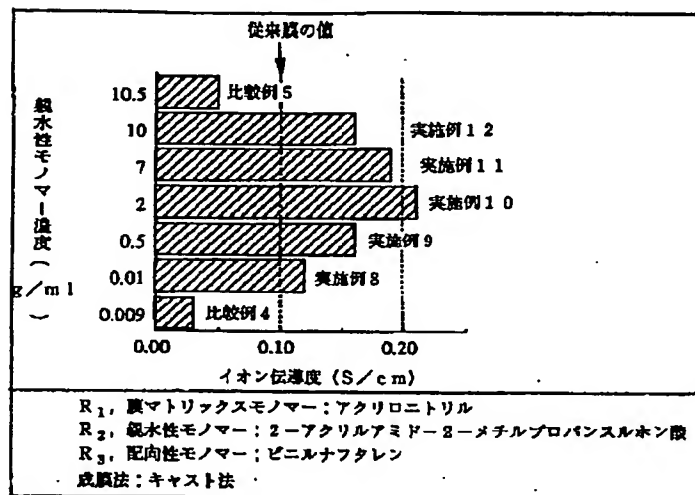
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08F 220/58

識別記号

FI
C08F 220/58

